

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-67092

⑬ Int. Cl.⁴C 07 F 7/18
C 08 K 5/54
C 08 L 21/00

識別記号

KDV

庁内整理番号

Z-8018-4H
A-6845-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物およびこれを含有するゴム組成物

⑯ 特 願 昭60-208292

⑰ 出 願 昭60(1985)9月20日

⑱ 発 明 者 吉 岡 博 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 小 野 猪 智 郎 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 発 明 者 上 原 仁 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

ポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物およびこれを含有するゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. 式 $(R^1O)_3Si-R^2-S_x-R^2-S_x-R^2-Si(OR^1)_3$

(ここに R^1 は炭素数1~4のアルキル基、 R^2 は炭素数1~10の2価炭化水素基、 R^3 は -O- または $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C-O- \end{array}$ 基を含有し得る炭素数2~10の2価の有機基、 x は2~6の正数)で示されるポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物。

2. 1) 天然ゴムまたはジエン系合成ゴム

100重量部

2) 無機質充填剤

5~200重量部

3) 式

 $(R^1O)_3Si-R^2-S_x-R^2-S_x-R^2-Si(OR^1)_3$ (ここに R^1 は炭素数1~4のアルキル基、

R^2 は炭素数1~10の2価炭化水素基、 R^3 は -O-、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C-O- \end{array}$ 基を含有し得る炭素数2~10の2価の有機基、 x は2~6の正数)で示されるポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物

0.1~20重量部

とからなることを特徴とするゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

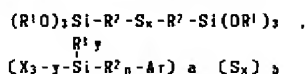
本発明は文献未載の新規なポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物、特に天然ゴムまたはジエン系合成ゴムと無機質充填剤とからなるゴム組成物の物性改良剤として有用とされるポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物およびこれを含有したゴム組成物に関するものである。

(従来技術)

天然ゴムまたはジエン系合成ゴムに無機質充填剤を配合したゴム組成物については、この無機質充填剤がゴム成分に対して水質的に親和性をもた

ないものであるし、これにはカーボンブラックを配合したゴム組成物にみられるカーボンゲル生成による補強効果もないので、カーボンブラック配合物にくらべて加工性があるく、加硫ゴムの物理機械的特性、例えば引張り強度、引裂き強度、モジュラス、応力歪み特性、耐摩耗性が劣るという不利があった。

そのため、この種のゴム組成物についてはこれにポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物を添加して機械的特性を改良することが提案されており、この化合物については式

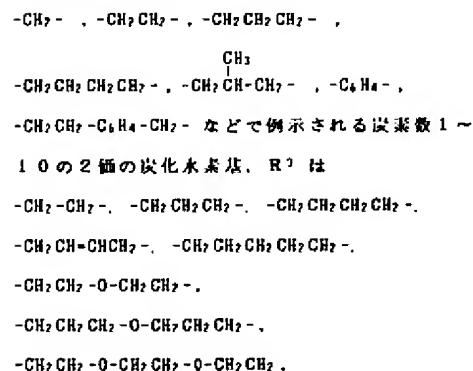


(ここに R¹ は 1 価炭化水素基、R² は 2 価炭化水素基、Ar はアリアル基、X は加水分解性基、x は 2 ~ 6、y は 0、1 または 2、n は 0 または 1) で示されるものが公知とされている(特公昭 51-28623 号公報、特開昭 52-83527 号公報参照)。

しかし、これらの化合物を添加した組成物には

1) 天然ゴムまたはジエン系合成ゴム 100 重量部、2) 無機質充填剤 5 ~ 200 重量部、3) 上記したポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物 0.1 ~ 20 重量部とからなるゴム組成物に関するものである。

この第 1 発明としてのポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物は上記した式 (1) で示されるものであるが、この R¹ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基で例示される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、R² は



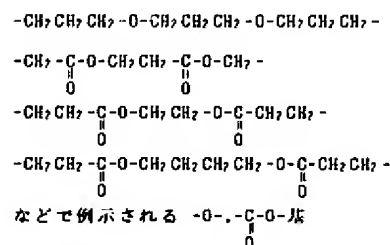
引張り強度、引裂き強度、モジュラス、応力歪み特性に改良が認められるものの、その効果は未だ充分満足すべきものではなく、これには特に耐摩耗性、高温時における機械的強度の改良が不足しているので、このポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物についてはさらにその構造上からの改良が望まれている。

(発明の構成)

本発明はこのような要望に応えることのできるポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物およびこれを含有したゴム組成物に関するものであり、この第 1 の発明は式

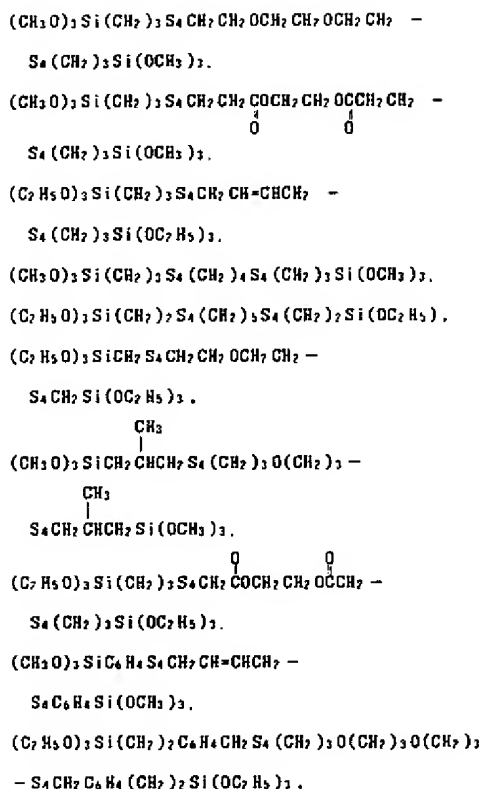


(ここに R¹ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、R² は炭素数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基、R³ は -O-, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-$ 基を含有し得る炭素数 2 ~ 10 の 2 価の有機基、x は 2 ~ 6 の整数) 示されるポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物に関し、この第 2 の発明は



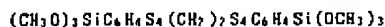
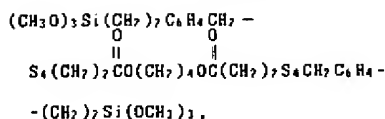
を含有し得る炭素数 2 ~ 10 の 2 価の有機基、x は 2 ~ 6 の正数とされるものであるが、この R¹ については OR¹ で示されるアルコキシ基が水分または無機質充填剤中に含まれる結晶水、吸着水による加水分解によってシラノール基となり、このシラノール基が無機質充填剤の表面に吸着ないし結合することによってゴム組成物の物性改良を促進させるものであることから、加水分解速度が大きく、カブリング剤としての性能もすぐれているメチル基、エチル基とすることが好ましい。

このポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物としては下記のもの、



ように天然ゴムまたはジエン系合成ゴムと無機質充填剤とからなるゴム組成物の物性改良剤として特に有用とされる。

つぎに本発明の第2発明としてのゴム組成物は前記したように1)天然ゴムまたはジエン系合成ゴム、2)無機質充填剤、3)本発明の第1発明としてのポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物とからなるものであるが、これは上記したポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物を天然ゴムまたはジエン系合成ゴムと無機質充填剤とからなるゴム組成物に添加すると、このオルガノシリコン化合物中の $(\text{R}^1\text{O})_3\text{Si}-$ で示されるアルコキシシリル基が無機質充填剤の表面への物理的吸着乃至化学結合によって強固に接合されるために未加硫ゴムのムーニー粘度が低下してその加工性、作業上が改善されるし、このゴム組成物を硫黄などの存在下で加硫するときにはこのオルガノシリコン化合物におけるポリスルフィド結合がゴム重合体と化学的に結合し、最終的にはこのオルガノシリコン化合物の介在によって



などが例示されるが、この S_4 で示される基については X が2~6の各種のものが含有されることがあると理解されるべきである。

このポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物は、例えば塩化硫黄とメルカプトアルキルトリアルコキシシランとの反応で得られる式 $(\text{R}^1\text{O})_3\text{SiR}^2\text{S}(\text{x}-1)\text{Cl}$ と式 $\text{HS}-\text{R}^3-\text{SH}$ で示されるメルカプト化合物との脱塩酸反応、硫化ナトリウム (Na_2S_4) とクロロアルキルトリアルコキシシランとの反応で得られる式 $(\text{R}^1\text{O})_3\text{SiR}^2\text{S}_4\text{Na}$ と式 $\text{X}-\text{R}^3-\text{X}$ (X はハロゲン原子) とを反応させることによって容易に得ることができる。

本発明のポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物は種々の用途に使用されるが、このものは後述する本発明の第2発明から理解される

ゴム重合体と無機質充填剤との結合が形成されるのでこの加硫物についてはその引張り強度、引裂き強度、モジュラス、応力歪み特性が顕著に改良されると共に、耐摩耗性および高温における各種機械的特性も改良されるという本発明者らの発見にもとづくものである。

このゴム組成物を構成する第1成分としてのゴム成分は天然ゴムまたはジエン系合成ゴムとされる。このジエン系合成ゴムとしてはスチレンーブタジエンゴム重合体、ブタジエンゴム重合体、ポリイソプレンゴム重合体、アクリロニトリルブタジエンゴム重合体、エチレンープロピレンージエン系ゴム重合体、クロロプレンゴム重合体、ブROMまたはクロロブチレンゴム重合体などが例示されるが、これはその1種または2種以上の混合物であってもよい。

また、このゴム成分に添加される第2成分としての無機質充填剤はこの種の組成物において使用される公知のものでよく、これには硬質シリカ、シリカエアロゲル、沈降性シリカなどのシリ

カ、石英質粉末などのけい酸質物質、ガラス粉末、ガラスビーズ、ガラス繊維などのガラス質物、けい酸カルシウム、けい酸マグネシウム、けい酸アルミニウムなどの金属けい酸塩、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛などの金属酸化物が例示されるが、特にシリカが好ましいものとされる。なお、この無機質充填剤の添加量は目的とするゴム組成物の用途およびこれに必要とされる物性によって適宜に調節すればよいが、一般的には第1成分としてのゴム成分100重量部に対し5重量部未満では補強効果が得られず、200重量部以上とすると未加硫時のゴム組成物の粘度が上昇して加工性、作業性が低下するので5~200重量部の範囲とする必要があるが、この好ましい範囲は5~100重量部とされる。

つぎにこの組成物における第3成分としてのポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物は前記した式(1)で示される本発明の第1発明におけるシリコン化合物とされるが、この添加量は第1成分100重量部に対し0.1重量部以下

ルガノシリコン化合物100重量部を0.01~20重量部の水と99.9~80重量部のアルコールとからなる含水アルコール溶液で希釈してから、これを無機質充填剤の表面に被覆することがよく、この場合の処理量は無機質充填剤100重量部に対しポリスルフィド含有オルガノシリコン化合物を0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲とすればよい。

なお、本発明のゴム組成物は硫黄の存在下で加硫されるので、この組成物には通常ゴム組成物100重量部に対し、約0.1~4重量部の硫黄、約2~5重量部の亜鉛華および約0.2~5重量部の加硫促進剤が添加されるが、この加硫促進剤としてはチオウレア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェニアミド系、ジチオカルバミン酸系、チウラム系、キサントゲン酸系から選択される1種または2種以上のものが例示される。また、この組成物に必要に応じ、老化防止剤、酸化防止剤、プロセス油、可塑剤、増量剤、カーボンブラック、加硫遅延剤、着色剤などを添

ではこの化合物の添加によるゴム組成物の物性改良効果が十分に得られず、20重量部以上添加してもそれ以上の性能改良効果は期待できず、むしろその加硫で得られるゴム弾性体の伸び、柔軟性に悪影響が与えられるおそれがあるので、1~20重量部の範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は0.5~10重量部とされる。

本発明のゴム組成物は上記した第1~第3成分の所定量を均一に混合することによって得ることができるが、この混合に当っては第3成分としてのポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物をプロセス油に希釈して添加してもよいし、この第2成分としての無機質充填剤を第3成分としてのオルガノシリコン化合物で予じめ処理してから、これを第1成分としてのゴム成分に添加してもよく、これによれば無機質充填剤のゴム成分への分散性が改良される。無機質充填剤のポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物による処理は公知の方法で行えばよく、これにはこのオ

加することは任意とされる。

つぎに本発明の第1発明としてのポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物の合成例および第2発明としてのゴム組成物についての実施例をあげるが、例中の部は重量部を、粘度は25℃における測定値を示したものである。

(合成例1)

攪機、電流冷却器、温度計、滴下ロートを取りつけた内容積1Lのガラス製反応器に135g(1モル)の塩化硫黄と600gのn-ヘキサンを仕込み、ここに攪拌下で195g(1モル)の3-メルカプメプロピルトリメトキシシランを2時間かけて滴下したところ、滴下と共に塩酸ガスの発生と発熱が起り液温は43℃に上昇した。滴下終了後、系内に窒素ガスをバブリングさせながら液温を60℃に保ち、3時間反応をつづけたのち系内に残存する塩酸ガスを除去して液温を20℃まで冷却してから、ここに 拌下にトリエチレングリコールジメルカブタン91g(0.5

モル)を30分間で滴下したところ滴下と共に発熱が起り液温は48℃まで上昇したが、滴下終了後もn-ヘキサンの電流下で3時間熟成させ、ついでトリエチルアミン95gを添加して残存塩化水素を中和したのち析出した中和塩を別し、得られた液から溶媒であるn-ヘキサンをストリッピングで除去したところ、黄色の液体302gが得られた。

このものは粘度が104cS、比重が1.25、屈折率が1.557の物性を示したが、このものについて赤外線吸収スペクトルをとり、元素分析をしたところ、これについては

赤外線吸収スペクトル： 第1図、

元素分析：	C%	H%	Si%	S%
計算値	30.92	6.05	8.03	38.89
実測値	30.94	8.03	7.98	38.75

が得られたので、次式

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で示されるものであることが確認された。

で示されるものであることが確認された。

Na_2S_4 と無水のエタノール500gを仕込み、湯浴で内温を60℃としてから、ここに攪拌下で240.5g(1モル)の3-クロロプロピルトリエトキシシランを45分間で滴下したところ、滴下と共に発熱が起り内温は78℃まで上昇した。滴下終了後もエタノールの電流下で3時間熟成させてからここに62.5g(0.5モル)の1,4-ジクロロ-2-ブテンを30分間で滴下し、ついでエタノールの電流下で5時間熟成させ、冷却後、調生した食塩をろ別し、ろ液からエタノールをストリッピングで除去したところ、黄色液体310gが得られた。

このものは粘度53cS、比重1.22、屈折率1.559の物性を示したが、この赤外線吸収スペクトル、元素分析が

赤外線吸収スペクトル： 第3図

元素分析：	C%	H%	Si%	S%
計算値	36.63	6.71	7.79	35.58
実測値	36.57	6.70	7.81	35.61

であることから、次式

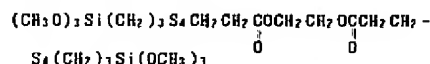
(合成例2)

上記の合成例1におけるトリエチレングリコールジメチルカプタン91g(0.5モル)に代えてエチレングリコールジチオプロピオネート119g(0.5モル)を使用し、トリエチルアミンの添加量を98gとしたほかは合成例1と同様に処理したところ、黄色液体324gが得られ、このものは粘度141cS、比重1.29、屈折率1.554の物性を示したが、この赤外線吸収スペクトル、元素分析が

赤外線吸収スペクトル： 第2図、

元素分析：	C%	H%	Si%	S%
計算値	29.57	5.79	7.68	35.08
実測値	29.55	5.80	7.68	35.13

であることから次式



(合成例3)

合成例1と同じガラス製反応器に174gの

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

で示されるものであることが確認された。

(実施例1~3、比較例1~2)

天然ゴムNo. III 100部に沈降性シリカ・ニブシルAQ〔日本シリカ調製商品名〕50部、前記した合成例1~3で得られたポリスルフィド基オルガノシリコン化合物2部および第1表に示した量の硫黄ならびに各種添加剤を添加し、これを6インチロールを用いて均一に混練してゴム組成物1~3を作ると共に、比較のために上記におけるポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物だけを未添加としてゴム組成物4を、またこのオルガノシリコン化合物を特公開51-28623号公報で公知とされる式



で示されるポリスルフィド基含有オルガノシリコン2部としてゴム組成物5をつくり、これらについてのムーニー粘度を測定すると共に、これらを160℃×20分の条件で加硫して得たゴム弾性体の物性をしらべたところ、第2表に示したとお

りの結果が得られた。

なお、この第2表におけるアクロン摩耗試験は英国標準903、A-9部(1957年)に準じて、摩耗角度25°で測定したものであり、この場合の標準資料は天然ゴムNo. III 100部、カーボンブラック I S A F 50部、プロセス油10部、酸化亜鉛5部、ステアリン酸2部、ジベンジチアゾリルスルフィド0.5部、N-オキシジエチレン-2-ベンジチアゾールスルフェンアミド0.5部、硫黄2部とからなるものであった。

第 1 表

成 分 組 成 物 (部)	例 No. 組成物 No.	実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
		1	2	3	4	5
天然ゴム No. III		100	100	100	100	100
沈降性シリカ		50	50	50	50	50
シリコン化合物 合成例 1	1	2	-	-	-	-
2	2	-	2	-	-	-
3	3	-	-	2	-	-
オルガノシラン		-	-	-	-	2
硫 黄		2	2	2	2	2
プロセス油*		10	10	10	10	10
酸化亜鉛		5	5	5	5	5
ステアリン酸		2	2	2	2	2
ジフェニルグアニジン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
2-メルカプトベンゾチ アゾール		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
N-オキシジエチレン -2-ベンジチアゾール スルフェンアミド		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

(註) *プロセス油…アロマー790〔日本サンオイル(株)製商品名〕

第 2 表

項 目	例 No. 組成物 No.	実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
		1	2	3	4	5
ムーニー粘度 ML 1+4 (分)		31	30	40	68	43
硬 度 (JIS)		52	52	52	46	52
伸 び (%)		585	543	548	680	538
引張り強さ (Kg/cm ²)		101	105	98	55	82
引裂き強さ (Kg/cm)		29	31	30	18	26
100 %モジュラス (Kg/cm ²)		14	14	15	8	13
300 %モジュラス (Kg/cm ²)		44	45	47	21	36
100 °Cにおける引張り強さ (Kg/cm ²)		40	41	43	16	31
100 °Cにおける100 % モジュラス (Kg/cm ²)		20	22	25	6	18
反撥弾性 (%)		50	52	52	45	49
圧縮永久歪み (%)		37	37	33	66	39
アクロン摩耗 (%)		164	137	141	397	189

〔実施例4～12、比較例3～5〕

前例におけるポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物、ポリスルフィド基含有オルガノシランの添加量を1部、4部、8部としたほかは前例と同様に配合して、第3表に示したゴム組成物6～17を作り、これらについてムーニー粘度およびこれらを160℃×20分の条件で加硫して得たゴム弾性体の物性をしらべたところ、第4表に示したとりの結果が得られた。

第 3 表

例 組成物 No. 成分 (部)	実 施 例									比 較 例		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
天然ゴム No. III	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
沈降性シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
オルガノシリコン化合物												
合成例 1	1	4	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	1	4	8	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	1	4	8	—	—	—
オルガノシラン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4	8
硫 黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
プロセス油 本本	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ジフェニルグアニジン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
2-ニトロカプトベンゾ N-オキシジエチレン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
2-ベンゾチアゾール スルホエンアミド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

(注) **プロセス油…アロマー790 (前出)

第 4 表

例 組成物 No. 項 目	実 施 例									比 較 例		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ムーニー粘度 ML 1+4 (分)	47	19	15	47	19	14	53	28	18	54	33	23
硬 度 (JIS)	49	57	82	50	57	62	50	57	81	50	57	81
伸 び (%)	611	535	400	603	511	398	608	532	407	597	465	388
引張り強さ (Kg/cm ²)	82	126	185	84	131	188	79	122	176	83	110	154
引裂き強さ (Kg/cm)	24	35	57	24	37	61	24	38	58	22	31	42
100 %モジュラス (Kg/cm ²)	11	21	88	12	23	91	11	20	76	11	18	34
300 %モジュラス (Kg/cm ²)	28	62	110	28	65	114	29	81	107	27	49	75
反発弾性 (%)	48	52	53	48	52	54	49	53	55	47	50	51
圧縮永久歪み (%)	49	33	31	49	34	32	47	30	27	49	38	38

〔実施例13～21、比較例6～9〕

スチレンブタジェン系合成ゴム・SBR-1502

〔日本合成ゴム製商品名〕100部に沈降性シリカ・ニブシルVN-3〔日本シリカ製商品名〕50部、前記した合成例1～3で得られたポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物1部、2部または4部および第5表に示した硫黄ならびに各種に添加剤を配合し、6インチロールで均一に混練りしてゴム組成物18～26を作ると共に、このオルガノシリコン化合物に代えて前記した比較例2で使用したポリスルフィド基含有オルガノシラン1部、2部、または4部を加えてゴム組成物27～29を、またこのオルガノシリコン化合物、オルガノシランを全く添加しないでゴム組成物30を作り、これらについてのムーニー粘度を測定すると共にこれらを160℃×20分の条件で加硫して得たゴム弾性体の物性をしらべたところ、第6表に示したとおりの結果が得られた。

第 5 表

成 分 (部)	例 No. 組成物 No.	実 施 例									比 較 例			
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	6	7	8	9
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SBR-1502		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
沈降性シリカ		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
オルガノシリコン化合物 合成例 1		1	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2		—	—	—	1	2	4	—	—	—	—	—	—	—
3		—	—	—	—	—	—	1	2	4	—	—	—	—
オルガノシラン		—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	4	—
硫 黄		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ジエチレングリコール		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
プロセス油 〔アロマ-790 (前出)〕		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸化亜鉛		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
N-オキシジエチレン-2- ベンジチアゾールスルフェン アミド		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ジベンジチアゾールスル フィド		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ジフェニルグアニジン		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

第 6 表

項 目	例 組成物 No.	実 施 例									比 較 例			
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	6	7	8	9
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ムーニー粘度 ML 1+4 (分)		71	56	52	73	57	53	70	54	48	78	58	54	98
硬 度 (JIS)		64	65	67	64	65	66	65	67	67	64	69	67	64
伸 び (%)		740	530	340	748	545	352	741	527	338	735	518	316	860
引張り強さ (Kg/cm ²)		172	192	161	170	191	168	186	202	173	188	180	151	143
引裂き強さ (Kg/cm)		49	58	58	48	57	58	51	63	65	48	57	58	33
100 %モジュラス (Kg/cm ²)		16	26	49	18	25	45	18	27	55	15	24	38	11
300 %モジュラス (Kg/cm ²)		38	84	144	34	80	131	38	91	162	29	77	128	20
反発弾性 (%)		48	50	52	48	50	51	50	52	53	47	48	51	45
圧縮永久歪み (%)		37	22	21	38	24	22	34	20	19	38	24	22	60

(実施例22~24, 比較例10~11)

エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー系合成ゴム・EPT-3405〔三井石油化学工業商品名〕100部に沈降性シリカ・ニブシルVN-3(前出)50部、前記した合成例1~3で得たポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物2.5部、および硫黄ならびに第7表に示した量の各種の添加剤を配合し、これらを6インチロールで均一に混練りしてゴム組成物31~33を作ると共に、比較のためにこのオルガノシリコン化合物に代えて前記比較例2で使用了ポリスルフィド基含有オルガノシラン2.5部を加えてゴム組成物34を、またこのオルガノシリコン化合物、オルガノシランを全く添加しないでゴム組成物35を作り、これらについてのムーニー粘度を測定すると共にこれらを160℃×20分の条件で加硫して得たゴム弾性体の物性をしらべたところ、第8表に示したとおりの結果が得られた。

第 7 表

成 分 組成物 (部)	例 No.	実 施 例			比 較 例	
		22	23	24	10	11
		31	32	33	34	35
EPT-3405		100	100	100	100	100
沈降性シリカ		50	50	50	50	50
オルガノシリコン化合物 合成例 1		2.5	—	—	—	—
2		—	2.5	—	—	—
3		—	—	2.5	—	—
オルガノシラン		—	—	—	2.5	—
硫 黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
プロセス油 [※]		10	10	10	10	10
酸化亜鉛		5	5	5	5	5
ステアリン酸		1	1	1	1	1
2-メルカプトベンゾチア ゾール		1	1	1	1	1
テトラメチルチウラムモノ スルフィド		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

(註) ※プロセス油…R-1000〔共同石油(株)商品名〕

第 8 表

4. 図面の簡単な説明

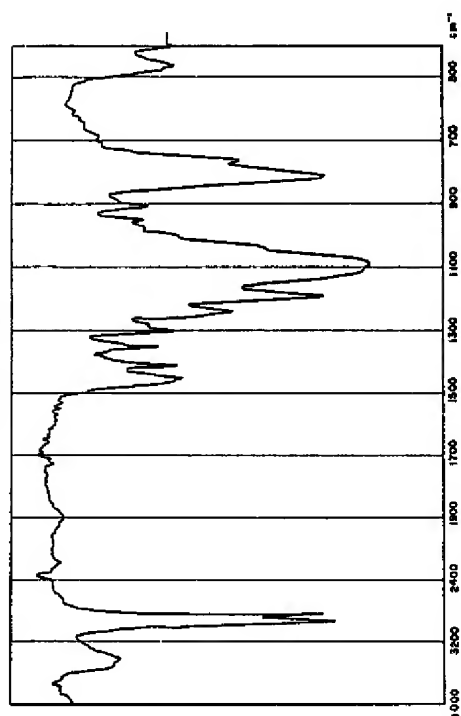
項 目	例 組成物 No.	実 施 例			比 較 例	
		22	23	24	10	11
		31	32	33	34	35
ムーニー粘度 ML 1+4 (分)		48	50	48	58	81
硬 度 (JIS)		70	70	71	70	70
伸 び (%)		420	425	411	403	637
引張り強さ (Kg/cm ²)		84	79	87	63	42
引裂き強さ (Kg/cm)		38	35	37	35	25
100 %モジュラス (Kg/cm ²)		38	36	39	25	18
300 %モジュラス (Kg/cm ²)		72	68	76	55	27
100 °Cにおける引張り強さ (Kg/cm ²)		46	41	46	34	21
100 °Cにおける100 % モジュラス (Kg/cm ²)		28	26	29	20	14
反撥弾性 (%)		58	55	57	53	50
圧縮永久変形 (%)		68	71	68	75	84

第1図～第3図は本発明のポリスルフィド基含有オルガノシリコン化合物の赤外吸収スペクトル図を示したものであり、第1図は合成例、第2図は合成例2、第3図は合成例3で得られたオルガノシリコン化合物の赤外吸収スペクトルを示したものである。

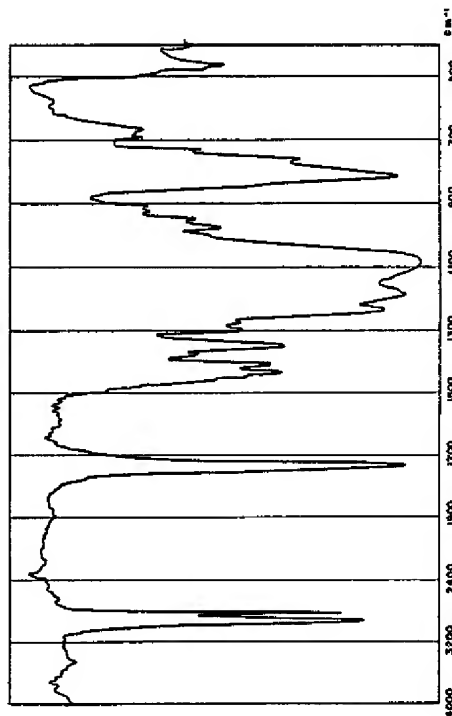
特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山 本 亮 一

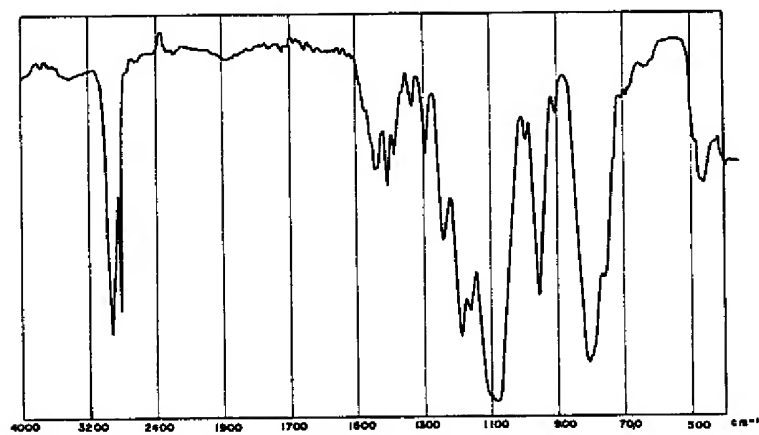
第 1 図



第 2 図



第 3 図



PAT- NO: JP362067092A
DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 62067092 A
TITLE: ORGANOSILICONE COMPOUND
CONTAINING POLYSULFIDE GROUP AND
RUBBER COMPOSITION CONTAINING SAME
PUBN- DATE: March 26, 1987

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOSHIOKA, HIROSHI	
ONO, ICHIROU	
UEHARA, HITOSHI	

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN ETSU CHEM CO LTD	N/A

APPL- NO: JP60208292
APPL- DATE: September 20, 1985

INT- CL (IPC): C07F007/ 18 , C08K005/ 54 , C08L021/ 00

US- CL- CURRENT: 556/ 427

ABSTRACT:

NEW MATERIAL: The compound of formula I (R1 is 1~4C alkyl; R2 is 1~10C bivalent hydrocarbon group; R3 is - O- or a 2~10C bivalent organic group which may include the group of formula II; x is 2~6).

EXAMPLE: The compound of formula III.

USE: An agent for improving the physical properties of a rubber composition containing inorganic filler.

PREPARATION: The objective compound can be produced e.g. by reacting sulfur chloride with mercaptoalkyltrialkoxysilane in a solvent such as n-hexane and carrying out the dehydrochlorination reaction of the resultant compound of formula $(R_1O)_3SiR_2S(x-1)Cl$ with the mercapto compound of formula $HS-R_3-SH$.

COPYRIGHT: (C)1987, JPO&Japio